

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Inventors: H. GYOTEN, et al.

Application No.: New Patent Application

Filed: October 9, 2003

For: FUEL CELL AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF SAME

CLAIM FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

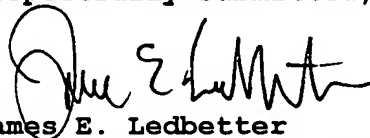
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-297749, filed October 10, 2002.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James E. Ledbetter
Registration No. 28,732

Date: October 9, 2003

JEL/apg
Attorney Docket No. L8501.03102
STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.
1615 L Street, NW, Suite 850
P.O. Box 34387
Washington, DC 20043-4387
Telephone: (202) 785-0100
Facsimile: (202) 408-5200

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 0 日
Date of Application:

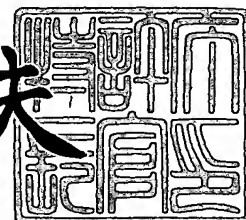
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 7 7 4 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 7 7 4 9]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 4 8 1 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033720242

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 行天 久朗

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 羽藤 一仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 古佐小 慎也

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子電解質膜、および前記電解質膜を挟む一対のガス拡散電極からなる膜電極接合体、並びに前記膜電極接合体と交互に積層されたセパレータ板を含むセルスタックを具備し、前記セルスタックに締結圧が印加されている高分子電解質型燃料電池であって、前記電解質膜中に、当該電解質膜より耐クリープ性の大きい材料が電解質膜を横切って存在し、前記材料がセルスタックの締結圧を支える構造であることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】 前記材料が、平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ を超え、かつ前記電解質膜の膜厚以下の粒径を有する請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】 前記材料が、金属、金属酸化物、金属窒化物、無機ガラス材料、およびフッ素樹脂からなる群より選ばれる請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 4】 前記材料が、前記電解質膜を構成する材料とは異なる高分子電解質材料である請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネレーションシステム等に使用する常温作動型の固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の高分子電解質型燃料電池の基本構造を図 7 を用いて説明する。固体高分子電解質型燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させるものである。その一般的な構造は、電場の印加によって水素イオンが選択的に輸送される高分子電解質膜 1、およびその両面に形成された一対のガス拡散電極 2 からなる。電極は、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とし、電解

質膜 1 と接触して形成された触媒層、およびセパレータ板 3 側に形成された、通気性と電子導電性を併せ持つガス拡散層からなる。さらに、供給されるガスが外にリークしたり、二種類のガスが互いに混合したりしないように、電極の周囲にはガスシール材やガスケット 4 が配置される。このシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てておく場合もある。これらの高分子電解質膜と触媒層を含む構成はMEA（膜電極接合体）と呼ばれている。

【0003】

一般の高分子電解質型燃料電池では、MEAを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレータ板 3 が配置される。このMEAと導電性セパレータ板を基本構成単位とする単電池を多数積層すると、燃料電池スタックとなる。

セパレータ板 3 には通常、カーボン板や金属板などのように導電性と気密性を有し、ある程度の耐食性がある材料が用いられる。それぞれの単電池において、セパレータ板 3 のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。ガス流路は、ガス拡散電極の表面などセパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

【0004】

この溝に反応ガスを供給するために、反応ガスをそれぞれの単電池に供給・分配し、ガス拡散電極で生成したガスと残留ガスを集めて電池の外部に排出する手段が必要となる。そのための、各単電池を貫通して、燃料ガスおよび酸化剤ガスを各単電池に供給、排出する貫通孔をマニホールドと呼ぶ。マニホールドのタイプには、それぞれのセパレータ板に穿った貫通孔をスタックの積層方向に連ねて形成した、ひとつながりの貫通孔をマニホールドにした内部マニホールドタイプと、セパレータ板を積層した構造体の側面にセパレータ板とは別構成で形成する外部マニホールドタイプがある。

【0005】

燃料電池は、運転中に発熱するので、電池を良好な温度状態に維持するために

、冷却水等で冷却する必要がある。通常、1～3セル毎に冷却水を流す冷却部がセパレータ板とセパレータ板との間に挿入される。セパレータ板の背面に冷却水流路を設けて冷却部とする場合が多い。これらの冷却部への冷却水の供給・排出も反応ガスの供給・排出と同様に各単電池を貫通するマニホールドを通じて行われる。MEAとセパレータ板および冷却部を交互に重ねていき、10～200セル積層した後、集電板と絶縁板を介して端板でこれを挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

【0006】

高分子電解質型燃料電池の燃料としては、水素が用いられる。水素ボンベなどから供給される場合と、炭化水素燃料から改質器によって水素に変換して用いられる場合がある。酸化剤ガスとしては、空気が用いられる。高分子電解質膜は、含水した状態でないと高い水素イオン導電性が発揮できないので、燃料電池に供給する燃料ガスと空気のいずれかには、水蒸気を添加することが多い。これらの反応ガスの燃料電池への供給には、ブロアーやコンプレッサーが用いられる。

燃料電池で生成した電力は、直流電力であり、より高い電圧で利用した方が利用価値が高いため、コンバータやインバータによって、より高い電圧の交流電力に変換される。また、水素と酸素の電気化学的反応や電流発生に伴って熱が発生する。電池温度を一定の状態に保つため、発生した熱は電池外部への放熱や、熱媒体によって冷却される。燃料電池の外部に取り出された熱は、家庭用コージェネレーションでは、給湯・暖房などに排熱利用される。

【0007】

燃料電池システムは、この燃料電池と改質器、コンバータやインバータなどのパワーマネジメント部、熱利用要素部などと、それらを機能的に動作させるためのコントロールシステムからできている。

ガス拡散電極のうち、燃料ガスを供給する方の電極をアノードと呼び、空気などの酸化剤ガスを供給する方の電極をカソードと呼ぶ。発電時はアノードが負極となり、カソードが正極となる。アノードでは、供給された水素が触媒近傍で酸化されて水素イオンとなり、電解質中に放出される。カソードでは、アノードから供給された水素イオンと酸化剤ガス中の酸素とが反応し、水が生成する。した

がって、これらのガス拡散電極では、いずれの電極でも、反応部位である触媒表面に反応ガスが十分に供給され、生成した水蒸気や反応しなかった炭酸ガス、窒素などが反応部位から速やかに排出されるよう、隅々まで通気性が高くなければならない。同様に、水素イオンや電子が反応部位に容易に供給されたり、逆に反応部位から排出されたりしやすい構造であることが重要である。

【0008】

供給ガスは、電解質の水素イオン伝導度を高めるために、電池温度に近い露点で加湿されているので、いずれの電極でもガスが消費されると、過飽和になった水蒸気が電極内部に結露、凝縮する。カソードでは、反応により生成した水分もあるので、凝縮水の量はさらに多くなる。これらの凝縮水は、供給されるガス中に再蒸発したり、水滴となって排出ガスとともにガス供給路を経由して、ガス排出マニホールドへ排出される。

【0009】

高分子電解質型燃料電池用MEA（膜電極接合体）の製造法としては、従来、押し出し法などによって高分子電解質膜を製膜した後、熱処理を加えたものの両面に、印刷法や転写法などによって触媒層を形成し、さらにその外側にカーボンペーパーやカーボクロスなどからなるガス拡散層を形成する方法が一般的であった。近年、高分子電解質の溶液を用いて、高分子電解質膜をシート状にキャスト成形し、その前後に連続してアノード側とカソード側の触媒層を形成し、さらに熱処理を加えるという製造法によって、性能向上と製造コストの削減を図る取り組みも行われている。

【0010】

一般的に、高分子電解質として用いられるパーフルオロカーボンスルホン酸は、熱的・電気化学的安定性と機械的強度を確保するための主鎖部と、イオン導電性の担い手であるペンダント部から構成されている。実際に電解質体として働くときには、ペンダント部は、集まって水分子が水和をする形でイオン伝導チャンネルを形成していると言われている。そして、高分子電解質のイオン導電性を高く保持するため、供給ガスを加湿し、高い含水率に保つことが必要となる。一般的に、このような高分子電解質は、粘弾性体としての性質を持っている。すなわち

、電解質膜に一定の張力（圧縮力）をかけ続けると、初期の弾性変形に引き続いて塑性変形（クリープ）が起こる。逆に、一定の変形を引き起こすような張力（圧縮力）をかけ続けると、これらの張力（圧縮力）は時間と共に緩和して小さくなる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

高分子電解質型燃料電池は、図7に示すように、電解質膜1、これを挟むガス拡散電極2、およびセパレータ板3からなる基本構成が繰り返されてスタックが構成され、両端より一定の圧力で締結されている。したがって、それらの構成要素には、常に一定の圧縮圧5が印加されている。セパレータ板3から触媒層やガス拡散層を介して、電解質膜1に圧縮圧が長時間作用し続けると、電解質膜の塑性変形（クリープ）が生起する。触媒層やガス拡散層は、基本的に多孔質体であり、その表面形状も入り組んでいる。その結果、塑性変形した電解質膜の一部は、図8に示すように、触媒層やガス拡散層の内部の比較的密度の低い部分や、機械的強度が小さい部分に嵌入していく。さらに、クリープが進行すると、ついにはアノード側とカソード側の反応ガスが混じり合ったり（クロスリーク）、図8にxで示す要に、アノードとカソードが電氣的に接触し、微少短絡するような事態となる。これらのクロスリークや微少短絡は、それ自身で電池性能を低下させるばかりでなく、局所発熱や局所乾燥、反応ガス不足による性能劣化の新たな原因ともなる。

【0012】

スタックの両端より印加された締結圧は、MEAのまわりに構成されたガasketやシール材で支えられた構造になっている。その時、セパレータ板がガス拡散電極を介して電解質膜に印加する圧接圧は一定値に達する。そして、粘弾性体である電解質膜は、応力緩和現象を呈して、時間と共に圧接圧が小さくなる。触媒層とガス拡散層、および図8にyで示されるようなガス拡散層とセパレータ板間の圧接圧が小さくなると、電子伝導の接触抵抗が大きくなり、その部分での発電ロスが大きくなるので、電池性能が低下する。

【0013】

本発明は、このように電解質が基本的に粘弾性体であることから生起されるクリープ現象や応力緩和現象によってもたらされる性能低下や電池破壊を改善しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜、および前記電解質膜を挟む一对のガス拡散電極からなる膜電極接合体、並びに前記膜電極接合体と交互に積層されたセパレータ板を含むセルスタックを具備し、前記セルスタックに締結圧が印加されている高分子電解質型燃料電池であって、前記電解質膜中に、当該電解質膜より耐クリープ性の大きい材料が電解質膜を横切って存在し、前記材料がセルスタックの締結圧を支える構造であることを特徴とする。

【0015】

前記材料は、平均粒径 $5\mu\text{m}$ を超え、かつ前記電解質膜の膜厚以下の粒径を有することが好ましい。

前記材料は、金属、金属酸化物、金属窒化物、無機ガラス材料、およびフッ素樹脂からなる群より選ばれることが好ましい。

前記材料は、前記電解質膜を構成する材料とは異なる高分子電解質材料であることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

高分子電解質膜は、フッ素系もしくは炭化水素系の $15\sim 200\mu\text{m}$ の厚みを有する含水膜である。温度が高いほど、また共存する加湿ガスの相対湿度が高いほど、応力に対してクリープしやすくなる。電解質膜を単一材料で構成して、クリープによる性能低下や電池破壊を抑制しようとする、材料そのものの耐クリープ性を高める必要がある。しかし、水素イオン導電性を高く維持しようとするれば材料の改良にも限界がある。

本発明では、水素イオン導電性を維持しながら、電解質膜全体の耐クリープ性を高めるために、主として水素イオン導電性を担う材料に加えて、より剛性が高く、耐クリープ性の高い材料、例えばジルコニア、ガラス、フッ素樹脂などのビ

ーズを混合する。これらのビーズは、ガス拡散層や触媒層を介して電解質膜に印加される圧縮圧5を図1や図2に示されるような構造で支える。図1では、膜1に混入した、粒径がほぼ膜厚に等しい耐クリープ性の高い粒子11が圧縮圧を支える。図2では、混入した、耐クリープ性の高い粒子12が互いに接触して、図3のように、電解質膜に加わる締結力の支持力15となっている。さらに、図4のように、混合したビーズ13同士が直接接触してなくても、混合材料の耐クリープ性は向上する。

【0017】

従来より用いられてきた、電解質膜の破断を防止するために、図9や図10に示した補強材21、22とは、本発明のビーズは本質的に異なる。すなわち、図9および図10では、補強材は、ガス拡散層のエッジ部など電解質膜にせん断力や張力が作用する部分に対し、その破断を防止する働きをするために設けられている。従って、図9のように、補強材21が膜の面方向に連続するように形成されるか、または図10のように、補強材22が重なり合うように形成されていることが重要である。これに対して、本発明では、膜の面と垂直方向に連続するか、または重なり合うように形成されていることが重要である。このように、本発明は、従来の補強構造とは根本的に異なる。また、その混入する材料も、従来の図9および10で示した構造では、引っ張り強度やせん断強度が必要であるのに対し、本発明では圧縮強度や耐クリープ性が重要となる。

【0018】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

《実施例1》

粒径が数ミクロン以下のカーボン粉末を、塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によりカーボン粉末の表面に白金触媒を担持させた。アノード側の触媒には白金に加えてルテニウムが担持されるように構成した。このときのカーボンと担持した白金の重量比は1：1とした。ついで、これら白金などの触媒金属を担持したカーボン粉末を高分子電解質のアルコール溶液中に分散させ、スラリー化した。一方、電極となる厚さ400 μ mのカーボンペーパーを、フッ素樹脂の水性デ

イスページョン（ダイキン工業（株）製のネオフロンND1）に浸漬した後、これを乾燥し、400℃で30分間加熱処理することで撥水性を付与した。つぎに撥水处理を施した前記カーボンペーパーの片面にカーボン粉末を含む前記スラリーを均一に塗布して触媒層を形成し、これを電極2とした。電極の大きさは6 cm×6 cmである。

【0019】

電解質膜1は、高分子電解質の溶液をシート状にキャスト成形し、乾燥後熱処理を施すことによって得た。すなわち、高分子電解質を10 wt %含むアルコールを主溶媒とした溶液を真空吸引などの方法により濃縮し、16 wt %の高濃度溶液を得た。この高濃度溶液に、平均粒径が30 μ mのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ビーズを溶液全重量に対して2 wt %混入し、よく攪拌した。フッ素系の離型剤を塗布・形成したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの上に、前記のPTFEビーズ入り電解質溶液をバーコーターを用いて塗工・乾燥させた。塗工回数や溶液濃度を調整することによって、乾燥後の電解質膜1の厚みを50 μ m \pm 5 μ mに調整した。

【0020】

作製した電解質膜を12 cm角に切り取り、窒素ガスを充填した熱処理装置により130℃で30～60分間、熱処理した。前記の触媒層を形成したカーボンペーパーを、触媒層を形成した面を内側に向け、固体高分子電解質膜を挟んで重ね合わせた。さらに、供給するガスがリークしたり、互いに混合したりしないように、電極の周囲に高分子電解質膜を挟んで、約350 μ mの厚みのシリコンゴム製のガスシール用シート4を配し、100℃で5分間ホットプレスし、MEAを得た。

焼結したカーボン板の表面にガス流路を切削加工によって形成した2枚のカーボンセパレータ板をガス流路部が電極の部分と対応するように構成し、さらにその外側からステンレス鋼製の端板を介して、5 kg wt/cm²の締結圧で締結した。

【0021】

電池の評価試験は、反応ガスとして純水素と空気を用いて以下の条件で行った

。まず、標準条件Ⅰとして、電池温度 75℃、アノードに供給する純水素ガスの露点を 70℃、カソードに供給する空気の露点を 70℃、水素利用率 75%、空気利用率 40%、電流密度 0.2 A/cm²で行った。さらに、電解質や触媒層のクリープがより進行しやすい加速条件Ⅱとして、電池温度 85℃、水素の露点を 85℃、空気の露点を 85℃、他は前記と同じ条件で評価した。そして、いずれの条件においてもリファレンスとして、電解質中に PTFE ビーズなどの第 2 物質を混入していない、従来の MEA についても電池の評価試験を行った。これら MEA と運転条件のそれぞれの組み合わせの 4 種について、10 セルの試験 (N=10) を行った。電池評価試験は 2000 時間行なった。表 1 にその結果をまとめた。

【0022】

【表 1】

	標準条件Ⅰ		加速条件Ⅱ	
	2000 時間までに試験不能となった数 (全 10 セル中)	劣化率 (2000 時間経過時)	2000 時間までに試験不能となった数 (全 10 セル中)	劣化率 (2000 時間経過時)
実施例	0	~2mV/1000h	1	4mV/1000h
比較例	3	10mV/1000h	5	80mV/1000h

【0023】

実際には、評価試験を行っていく中で急激に性能が低下し、耐久試験の続行が不能となったもの（電池破壊）が続出した。また、耐久試験を継続しているものでも、その MEA の構成や試験条件によって劣化率が大きく異なっていた。表 1 に示した結果から、本発明による MEA は、試験の続行が不能となるような電池破壊が、従来の MEA に比べて起こりにくいことがわかった。電池破壊が起こった従来の MEA を用いた電池では、水素ガスのクロスリーク量が電池破壊を起こしていないものに比べて 10 倍ほど多いことがわかった。直流抵抗についても、電池破壊を起こしていないものに比べて半分程度に低下しており、電解質膜のクリープによって両極が短絡している可能性が高いことがわかった。また、標準条件Ⅰと加速条件Ⅱでの試験結果を比べると、明らかに加速条件Ⅱで電池破壊を起こす確率が増大していた。従って、高加湿・高温下で電解質膜の耐クリープ性が

低下することを考え併せると、この電池破壊が電解質膜のクリープによってもたらされたものであることを示唆している。本発明による膜の耐クリープ性を改善したMEAによって、電池の連続運転中の電池破壊が抑制できることがわかった。さらに、表1に示した劣化率についても、従来のMEAに比較して相当幅、改善されており、応力緩和を原因とする接触抵抗の増大に伴う性能低下も抑制できることがわかった。

【0024】

《実施例2》

本実施例では、膜に混入するビーズの粒径や混入比について検討を行った。硬質ガラス製の種々の粒径のビーズを用意した。粒径が $20\mu\text{m}$ より小さいものについては、ボールミルで粉碎して平均粒径を調整した。実施例1と同様に、種々の粒径のガラスビーズをキャスト電解質膜1に混入したMEAについて、電池耐久試験を行った。その結果、膜に混入するビーズの粒径が $5\mu\text{m}$ 以下とあまり粒径が小さくなると、電池破壊抑制や劣化率抑制に対する効果が小さいことがわかった。逆に、粒径を大きくすると、PET基板上にキャスト製膜できなかつたり、電解質膜自身の機械的強度が低くなつたりして好ましくなかつた。混入するビーズの粒径としては、 $5\mu\text{m}$ より大きく、膜厚以下であることが望ましい。

【0025】

次に、ビーズの混合比について検討した。高分子電解質の16wt%溶液に2wt%のPTFEビーズを混入してキャスト製膜した場合、高分子電解質膜の含水状態にもよるが、体積比で10%前後をPTFEは占めることになると考えられる。実施例1と同様に、平均粒径 $30\mu\text{m}$ のPTFEビーズを体積比で0.3%、1%、3%、10%、30%、50%、および70%となるよう、高分子電解質溶液に混入し、キャスト製膜を行った。実施例1と同じ条件で電池の評価耐久試験を行ったところ、体積比で1%以上のPTFEビーズを混入したMEAの電池で効果が確認された。すなわち、そのような体積比のビーズを含む膜を用いた電池では、電池破壊を引き起こす頻度が少なくなるか、劣化率が従来のMEAを用いたものに比べて小さくなった。ビーズの体積比が50%を超えると、キャスト製膜が困難であった。この実験は、PTFEビーズで行ったが、ガラスビー

ズなどでは、その比重差から P T F E に比べて 2 ～ 3 倍の重量を混入する必要があると思われる。この耐久性に対して効果のある混入比については、混入する材料の比重や形状、粒径（粉径）、耐クリープなどによって大きく影響を受けるものと思われる。さらに、電池破壊を引き起こすメカニズムや、接触圧低下による接触抵抗増加が引き起こす性能低下のメカニズムから考えて、セルスタックのシール構造や締結構造などにも大きく依存すると考えられる。

【0026】

《実施例3》

本実施例では、電解質膜のクリープ変形や応力緩和を原因とする性能低下を抑制するために、電解質膜に混入する材料について検討した。

まず、電解質材料として用いるパーフルオロカーボンスルホン酸と、P T F E、ポリビニル系樹脂を厚さ 200 μ m、幅 10 mm、長さ 50 mm の短冊状に切り出し、図 5 のような方法でクリープ特性を測定した。ベース 31 に取り付けた上部チャッカー 32 と下部チャッカー 33 で試料片 30 を固定し、矢印 34 で表す引っ張り荷重を印加できる構造とした。そして、上の 3 種の試料片の両端に一定の引っ張り荷重 34（100 ～ 500 g w t）を印加し、経過時間と試験片の長さ L を測定した。この時、雰囲気は相対湿度 50 % に保持し、加湿状態が一定になるようにした。

【0027】

図 6 に示すように、いずれの試料片も引っ張り荷重の印加と共に瞬時に変形するが、さらにその後の時間経過と共に徐々に伸張していくことが分かった。引っ張り直後の瞬時の変形（弾性変形）に対して、引っ張り荷重を印加後、一定の時間（1 ～ 5 時間）経った後の伸張をクリープ変形とした。実験に用いたパーフルオロカーボンスルホン酸、P T F E、ポリビニル系樹脂よりなる試料片の中では、このクリープ変形はポリビニル系樹脂が最も大きく、パーフルオロカーボンスルホン酸、P T F E の順に小さくなっていた。クリープ変形が小さいほど耐クリープ性が大きいと言える。

【0028】

このポリビニル系樹脂についても、平均粒径を 30 μ m にしたビーズを実施例

1や実施例2と同様に電解質膜に混入し、MEAを作製した。しかしながら、このポリビニル系樹脂を混入したMEAでは、突然の電池破壊を起こす確率や劣化率は改善できなかった。そればかりでなく、電池破壊を起こす頻度は従来のMEAに比べて明らかに大きくなっていた。これは耐クリープ性が、電解質膜に比べてより小さいポリビニル系樹脂が電解質膜に混入することによって、MEAまたは電解質膜自体の耐クリープ性が小さくなったことによるものと思われる。

【0029】

本実施例では、耐クリープ性を比較するために、図5で示したような引っ張り変形試験を行ったが、MEAとして用いられたときに印加される荷重は、膜を横断して印加される圧縮力である。しかしながら、引っ張りの耐クリープ性が高い材料は、圧縮においても高い耐クリープ性を有するものと考えられる。

これらのPTFE、ポリビニル系樹脂の他にも、銅、アルミニウム、チタン、ジルコニア、窒化アルミニウム、SiC、石英ガラスについて、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる電解質膜中に混入し、実験を行ない、いずれの材料を混入しても電池破壊に至る耐久性については改善を確認することができた。しかしながら、銅、アルミニウム、SiCについては、劣化率は従来のMEAに比べて逆に大きくなった。これは電解質のクリープ変形に原因する劣化については改善されるが、金属イオンなどの汚染物質の放出によって性能の低下が早まったものと推測される。

【0030】

《実施例4》

本実施例では、耐クリープ性のより高い材料の候補として、電解質の主材料であるパーフルオロカーボンスルホン酸についても検討した。実施例1～3で用いたEW値が900のものを用了。EW値は、イオン交換基（スルホン基など）の濃度に対応したパラメータで、EW値が大きいほどイオン交換基の濃度は小さくなり、塑性変形しにくくなる。図5に示した方法で耐クリープ性を測定してみると、EW値が大きいものほど耐クリープ性が高かった。EW値が1100の電解質溶液（16wt%）を乾燥窒素中（～110℃）に、霧状に噴霧乾燥させ、種々の粒径のパーフルオロカーボンスルホン酸の粉末を作製した。さらに、12

0～130℃で約30分間熱処理を施して、溶媒に対して難溶性を高めた。実施例1と同様な方法でキャスト成膜した。

【0031】

これらの膜を用いた電池についても、耐久性の改善が確認された。EW値が1100と高く、イオン導電率は若干低下するもののPTFEや硬質ガラスを混入した場合よりもトータルのイオン伝導率は高く維持していると考えられる。また、同じパーフルオロカーボンスルホン酸であるので、混入粒子ともとの電解質構成材料との接合性が良いので、電解質膜にせん断応力や引っ張り応力がかかる部位での耐破断性も改善されていると推測される。

【0032】

《実施例5》

本実施例では、耐クリープ性に優れる材料の混入形態について検討した。従来のMEA、なかんずく電解質膜の補強方法は、図9および10に示されたように、PTFEなどの多孔質体21や繊維22を芯材にして引っ張り強度を増す方法である。この補強芯材入りの電解質膜、及びMEAと本発明の差違を見極めるために次の実験を行った。

【0033】

平均粒径10ミクロンのPTFEビーズを、乾燥後に電解質と重量比が同等となる重量割合で混入し、厚みが20 μ mのシートを形成した。次に、このシート上に、電解質溶液を何回かにわけてキャスト成形し、総厚みが50 μ mの電解質膜とした。この膜を用いてMEAを作製した。このMEAの断面を顕微鏡にて観察したところ、図7のようになっていた。実施例1と同様な電池による耐久評価試験を行ったところ、図1、図2および図4に示した断面構成を有するMEAと比べると、劣化率も大きく、電池破壊が発生する確率も大きかった。図7の断面構造を有するMEAは、図9および10に示すものと同じように、電解質膜の圧縮方向に対して耐クリープ性の改善がなされていないので、本発明のような耐久性の改善ができなかったものと考えられる。

【0034】

平均粒径10 μ mのPTFEビーズを1wt%混入した電解質膜で電池の耐久

評価試験を行った。このように比較的少量の P T F E ビーズを混入した場合の電解質膜の断面は、図 4 のように、それぞれの混入粒子同士が必ずしも直接接触しあって膜を横切って、かかる荷重を支えているわけではなかった。しかしながら、実際の電池を用いた耐久評価試験では、耐久性の改善が確認された。このような異種材料を混入させることによって、圧縮荷重を直接支える構造にならなくても、膜の塑性変形に対して抗する限界応力が大きくなり、結果として耐久性の改善がなされたものと考えられる。ゴムや樹脂の中に、より硬い固形物粉末をフィラーとし混入させることによって、耐変形性や耐摩耗性が改善できるのと同様なことと考えられる。

【0035】

《実施例 6》

以上の実施例は、電解質膜としてパーフルオロカーボンスルホン酸を用いたものである。他の例えば炭化水素系の膜などを用いた場合も同様な耐久性の改善が可能なことは想像に難くない。また、本発明で混入する耐クリープ性の高い材料として、一般的な表現としてビーズを用いてきたが、必ずしも球状、粒状に限定されるものではない。図 4 で示したような構成の場合は、粒子が扁平していたり、表面の凸凹が多い構造の方が電解質膜としての耐クリープ性が向上すると考えられる。実際に硬質ガラスを微細な薄片状に破碎したものを作製し、実施例 2 のボールミルを用いたものと本発明の耐久性を比較すると、微細な薄片状のガラス粉を混入物として用いた方が耐久性が高かった。さらに、リン酸型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池で用いられているような構造、すなわち耐クリープ性の高い構造材料（多孔質体など）中のすきまに高分子電解質が連続的に存在し、両極間の水素イオン導電性を確保する構造が、高耐久化にとって望ましい。

【0036】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、水素イオン導電性を維持しながら、電解質膜全体の耐クリープ性を高めることができる。これによって、電解質膜の塑性変形によるアノード側とカソード側の反応ガスの混じり合いや、両極間の微少短絡を防止し、長期間安定に作動する高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明の一実施例の固体高分子電解質型燃料電池用のMEAの構造を示す縦断面略図である。

【図 2】

本発明の別の実施例の固体高分子電解質型燃料電池用のMEAの構造を示す縦断面略図である。

【図 3】

同要部の拡大図である。

【図 4】

本発明のさらに別の固体高分子電解質型燃料電池用のMEAの構造を示す縦断面略図である。

【図 5】

電解質膜に混入する材料の耐クリープ性の評価に用いた装置の構成を示す略図である。

【図 6】

電解質膜に混入する材料の耐クリープ性を比較した図である。

【図 7】

従来的高分子電解質型燃料電池スタックの構造を示す縦断面略図である。

【図 8】

同燃料電池の長時間運転後のセルの縦断面略図である。

【図 9】

従来的高分子電解質型燃料電池用MEAの補強構造を示す縦断面略図である。

【図 10】

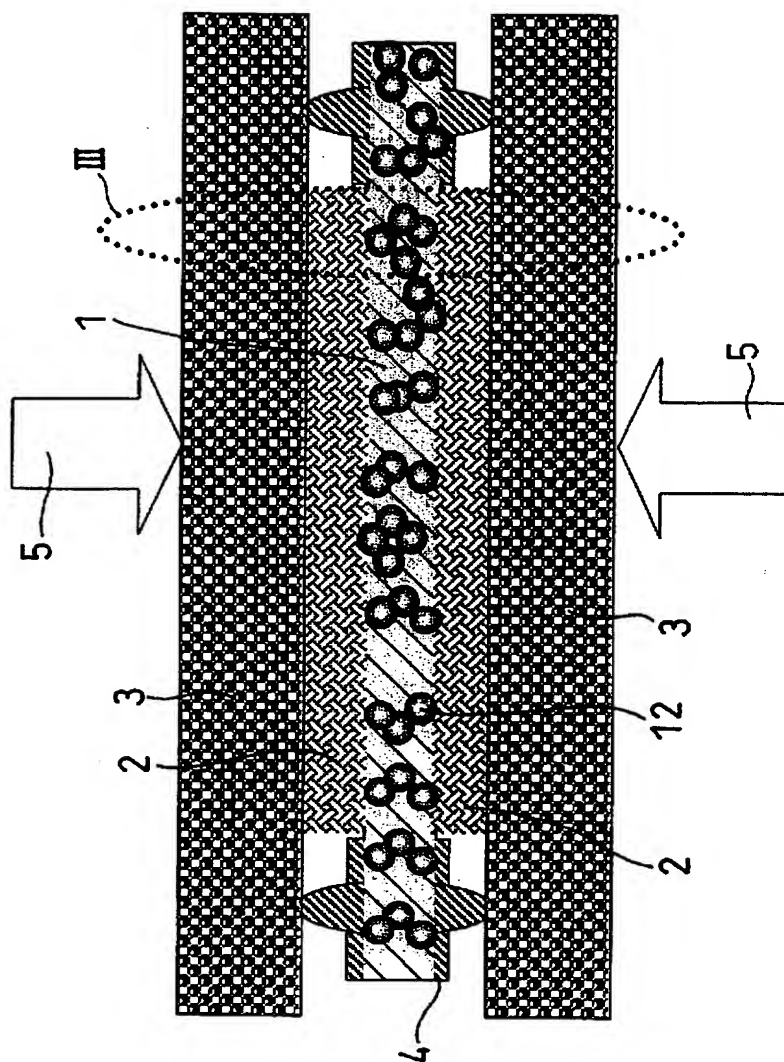
従来的高分子電解質型燃料電池用MEAの別の補強構造を示す縦断面略図である。

【符号の説明】

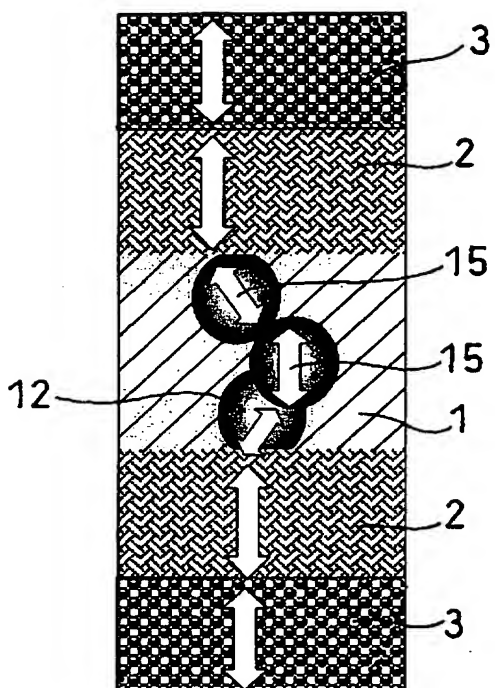
- 1 高分子電解質膜
- 2 ガス拡散電極

- 3 セパレータ板
- 4 ガスケット
- 5 締結力（圧縮圧）
- 1 1、1 2、1 3 混入ビーズ
- 1 5 締結力の支持力

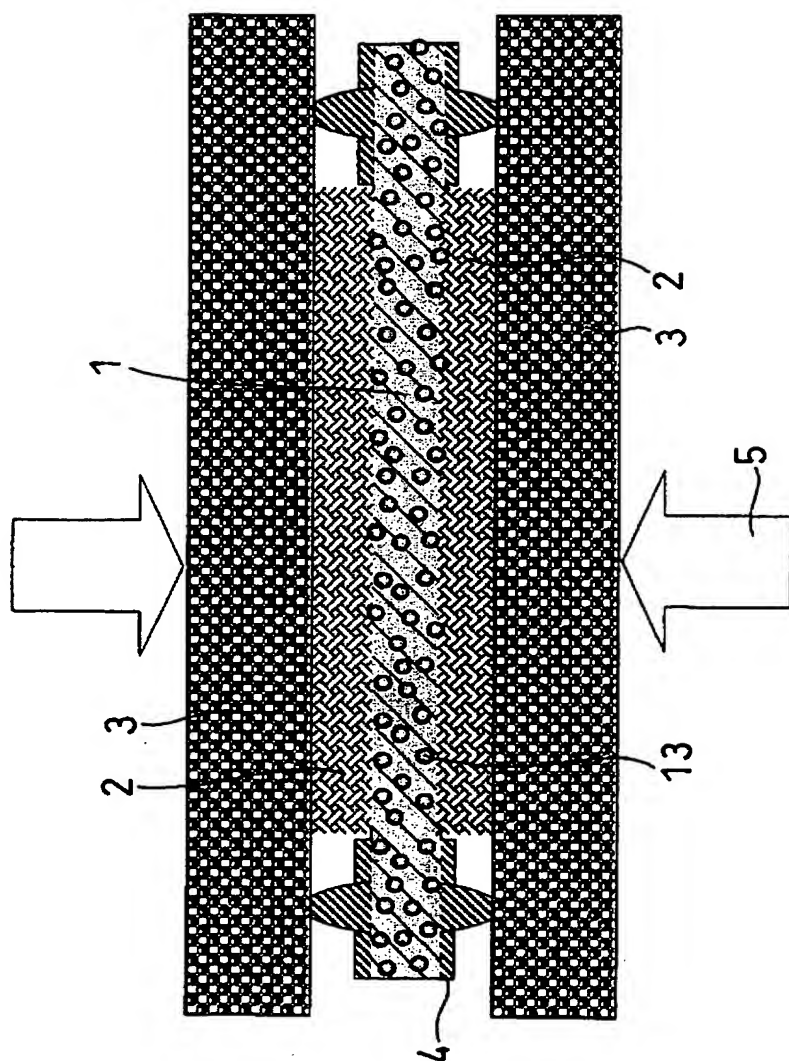
【図 2】



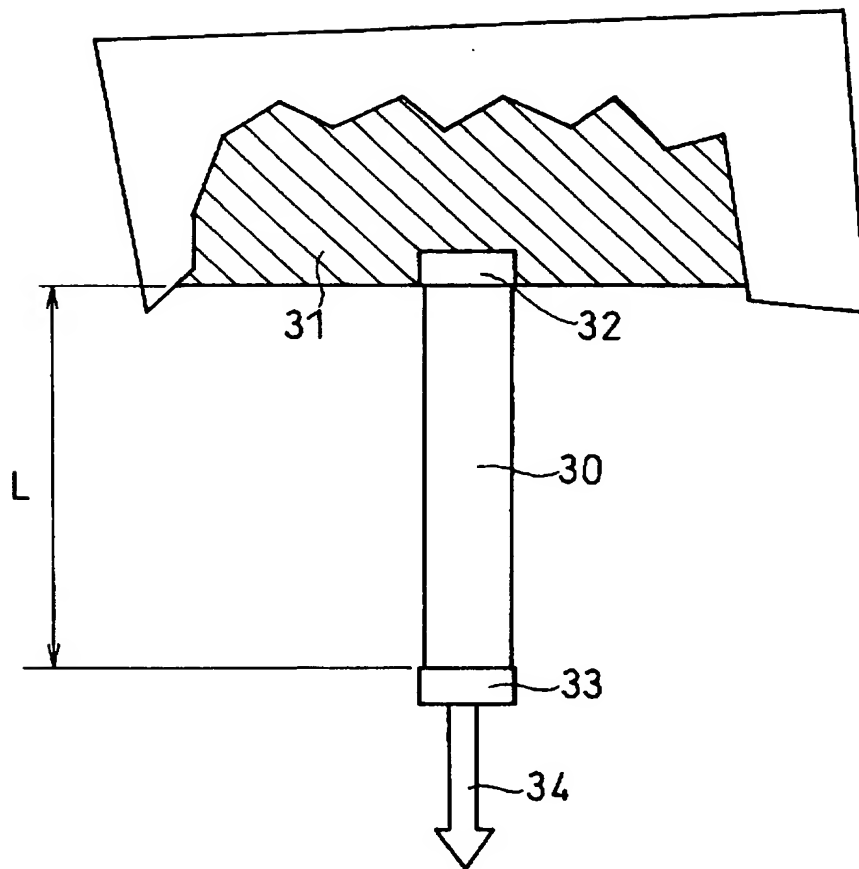
【図 3】



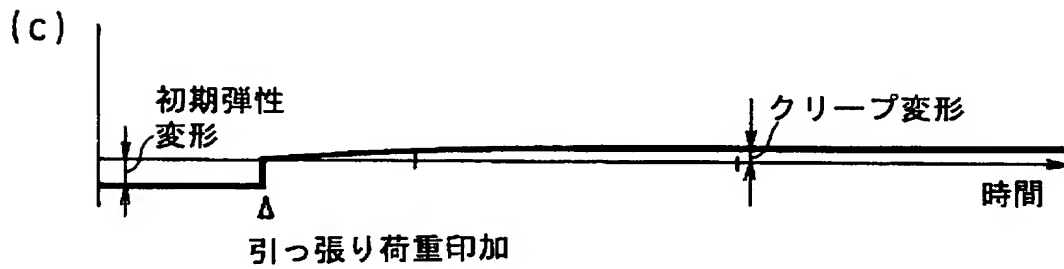
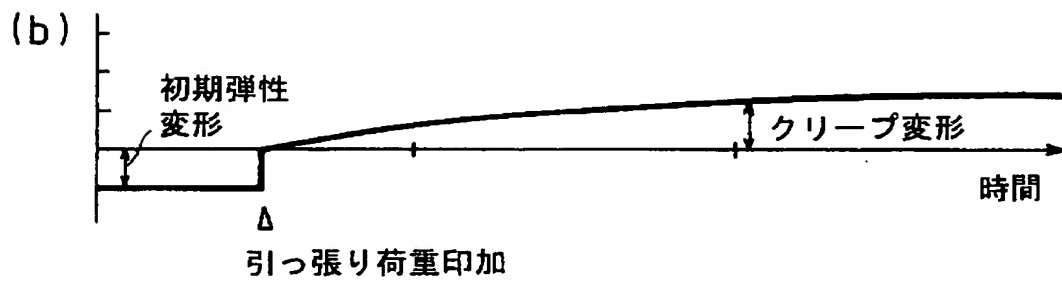
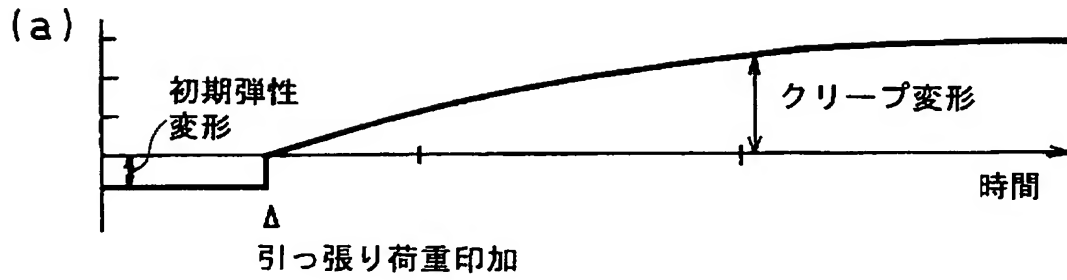
【図 4】



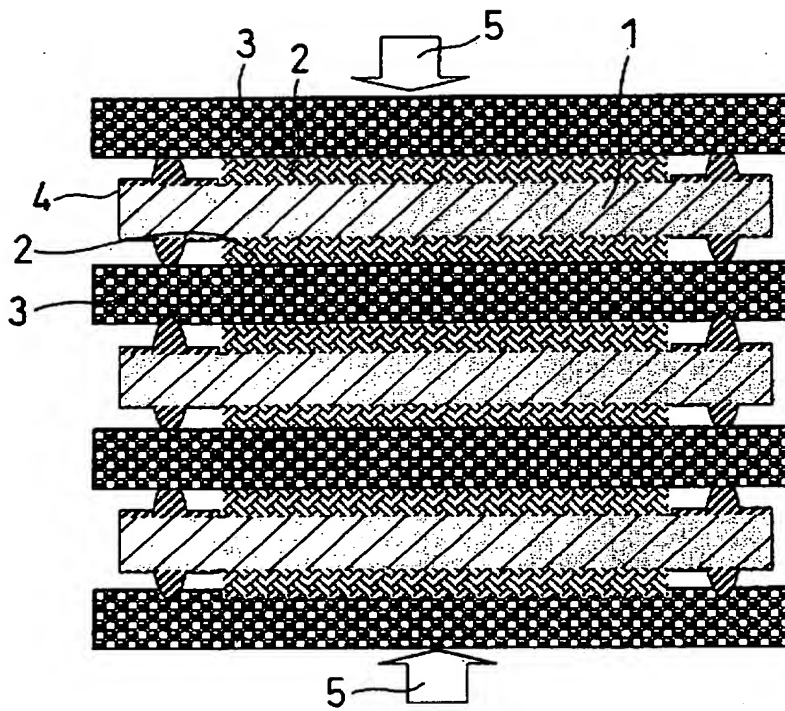
【図 5】



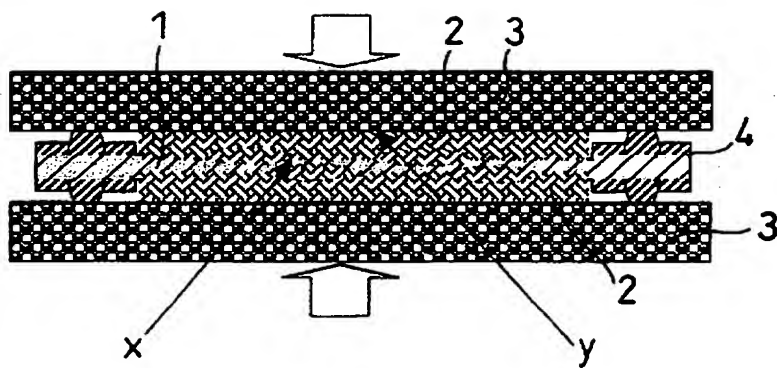
【図 6】



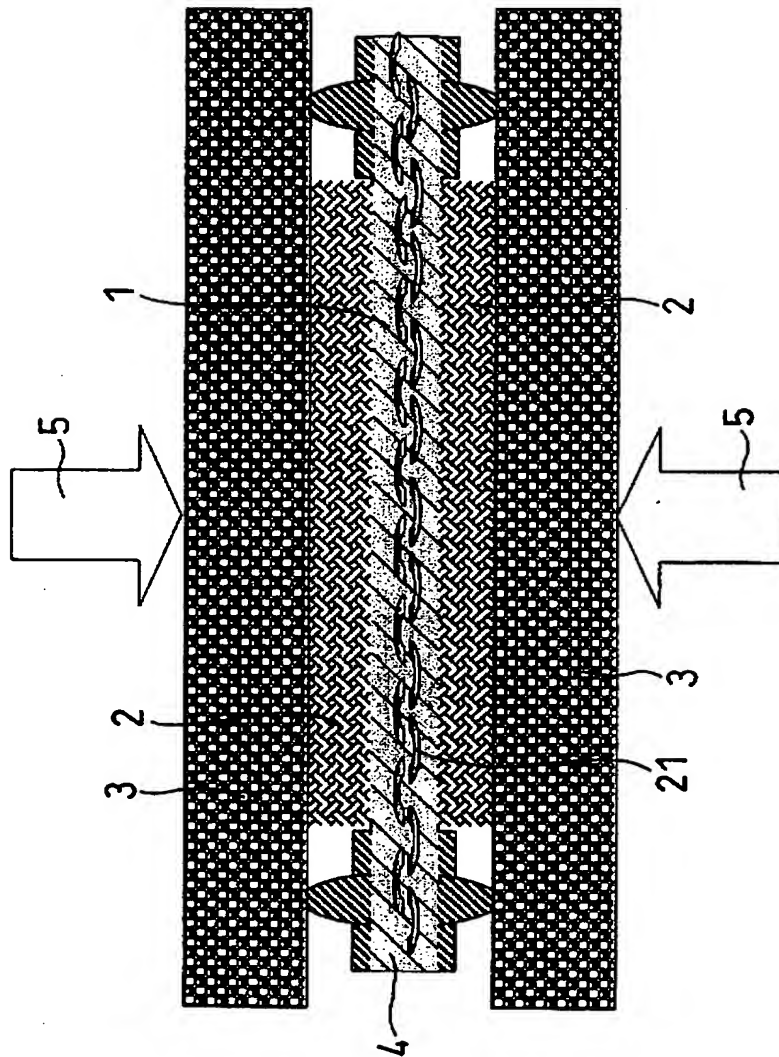
【図 7】



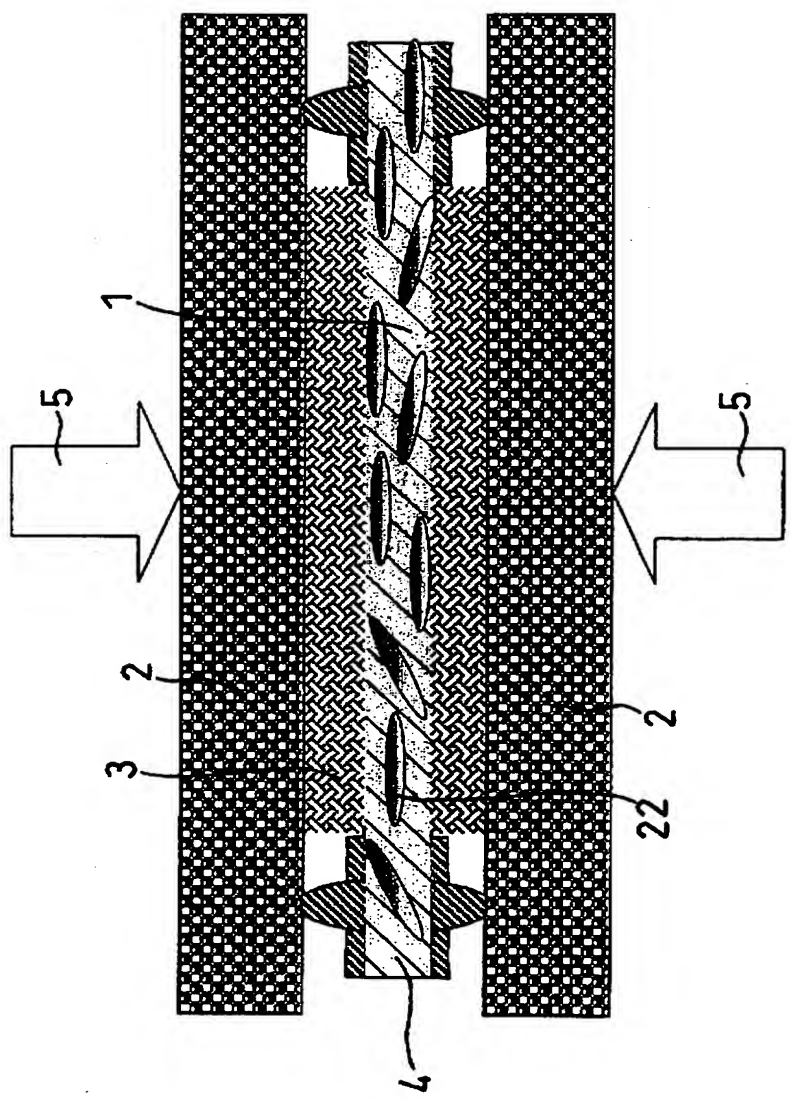
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解質膜がクリープ変形し、両電極が部分ショートする電池破壊や、応力緩和による接触抵抗の増大などを防止し、耐久信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を提供する。

【解決手段】 電解質膜をその溶液のキャスト成膜により作製するときに、より耐クリープ性の高いフッ素樹脂やガラスビーズ、あるいは同じ電解質ポリマーでもより耐クリープ性の高い電解質ポリマーを混入することにより、締結力を支え、一定以上に膜の圧縮変形が進まないような構成にする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-297749
受付番号	50201530641
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年10月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 9 7 7 4 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社